

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

MÉTODOS NORMALIZADOS A.S.T.M. PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DEL CEMENTO PORTLAND

(Standard Methods of Chemical Analysis of Portland Cement)

Referencia de la A.S.T.M.: C 114 - 47.

Métodos adoptados en 1939 y revisados en 1940, 1942, 1944, 1946 y 1947.

- - -

Dada la extraordinaria extensión de estos Métodos, excesiva para las páginas de nuestro Boletín, nos hemos de limitar a reproducir literalmente los procedimientos para el análisis de los distintos constituyentes del cemento. Prescindimos, pues, de la mayor parte de las observaciones sobre la preparación de los distintos reactivos y sobre las características que han de reunir las balanzas y pesas, reactivos, agua, material de vidrio, etc. Estimamos pues, aun siendo de un gran interés y utilidad, estas observaciones que se incluyen en las Normas originales son secundarias para nuestros lectores, ya que muchos puntos son perfectamente conocidos por ellos y, por otra parte, en general hay que ajustarse a los productos y material asequibles en el mercado español.

- - -

DIOXIDO DE SILICIO

Procedimiento

"(a) Se colocan 0,5 g de la muestra en una cápsula, preferentemente de platino para favorecer la velocidad de eva-

poración, se humedecen con 10 ml de agua fría para evitar la formación de terrones, se añaden de 5 a 10 ml de HCl y se deja en digestión, aplicando un calor suave y agitando hasta que la disolución sea total. Puede favorecerse la disolución presionando suavemente con el extremo aplanado de una varilla de vidrio. Se evapora la solución a sequedad al baño maría. Sin calentar más el residuo, se trata con 5 a 10 ml de HCl y después con igual cantidad de agua, o se vierte de una vez sobre el residuo de 10 a 20 ml de HCl (1:1). Se cubrirá entonces la cápsula y se dejará en digestión durante 10 minutos sobre el baño maría o sobre una placa caliente. La solución se diluye con un volumen igual de agua caliente, se filtra inmediatamente y se lava totalmente el SiO<sub>2</sub> separado con agua caliente (ver Nota 1) y se conserva el residuo.

Nota 1.- Los precipitados de SiO<sub>2</sub> pueden lavarse más eficazmente empleando HCl (1:99) caliente y completando después el lavado con agua caliente.

(b) Se evapora de nuevo a sequedad el filtrado, y se deseca el residuo en una estufa a 105-110°C durante 1 hora. Se toma el residuo con 10-15 ml de HCl (1:1) y se calienta sobre el baño maría o sobre una placa caliente. Se diluye la solución con un volumen igual de agua caliente y se recoge y lava la pequeña cantidad de SiO<sub>2</sub> que contiene sobre otro papel de filtro. El filtrado y las aguas de lavado se reservan para la determinación del grupo del hidróxido amónico.

(c) Los papeles de filtro que contienen los residuos (párrafos (a) y (b)) se pasan a un crisol de platino. Se desecan y calcinan los papeles de filtro, primero con poco calor

hasta que se haya consumido totalmente el carbono de los mismos sin inflamación, y finalmente a 1100-1200°C hasta constancia de peso.

(d) El  $\text{SiO}_2$  así obtenido, que contendrá pequeñas cantidades de impurezas, se trata en el crisol con unas gotas de agua, con unos 10 ml de HF y una gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se evapora a sequedad con precaución. Finalmente, se calienta el pequeño residuo a 1050-1100°C durante un minuto o dos, se enfría y se pesa. La diferencia entre este peso y el anteriormente obtenido representa la cantidad de  $\text{SiO}_2$ . A esta cantidad de  $\text{SiO}_2$ , se añade la recogida en el residuo del grupo del hidróxido amónico, según se explica en el lugar correspondiente. Se añaden al crisol 0,5 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  o  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  y se calienta por debajo del rojo hasta que el pequeño residuo de impurezas se disuelve en la fase fundida. Se enfría, se disuelve en agua la masa fundida y se añade al filtrado y aguas de lavado reservadas para la determinación del grupo del hidróxido amónico.

(e) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y empleando las mismas cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(f) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de  $\text{SiO}_2$ , con aproximación de décimas, multiplicando el peso de  $\text{SiO}_2$ , en gramos, por 200 (100 dividido por el peso de la muestra empleada (0,5 g))".

#### GRUPO DEL HIDROXIDO AMONICO

##### Procedimiento

"(a) Al filtrado reservado de acuerdo con el párrafo (b) de la determinación del  $\text{SiO}_2$ , que deberá tener un volumen de

unos 200 ml, añádase, si es preciso, HCl para asegurar la presencia de un total de 10 a 15 ml de este ácido. Se añaden unas gotas del indicador rojo de metilo (2 g por litro de etanol), y se calienta a ebullición. Se trata entonces con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1), gota a gota, hasta que el color de la solución aparezca claramente amarillo y se añade una gota en exceso. La solución que contiene el precipitado se lleva a ebullición y se hierve durante 50-60 segundos. Se deja sedimentar el precipitado (en un espacio de tiempo inferior a 5 minutos) y se filtra. Se lava, dos veces si se trata de un precipitado pequeño y cuatro si es voluminoso, con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 g por litro) caliente.

(b) Póngase aparte el filtrado y pásese el precipitado y el papel de filtro al mismo vaso en que se realizó la primera precipitación. Se disuelve el precipitado en HCl (1:3) caliente, se diluye la solución a unos 100 ml y se reprecipitan los hidróxidos del modo descrito en el párrafo (a). Se filtra la solución y se lava el precipitado con dos porciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 g por litro) caliente. El filtrado y las aguas de lavado se unen al filtrado anterior y se reserva el total para la determinación del CaO.

(c) El precipitado se coloca en un crisol pesado de platino, se calienta lentamente hasta que se carbonicen los papeles de filtro, y, finalmente, se calcina hasta peso constante a 1050-1100°C, cuidando de evitar una reducción, y se pesa como grupo del hidróxido amónico.

(d) Se añaden al crisol 3 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  o  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  y se calienta por debajo del rojo hasta que el residuo se disuelva en la fase fundida. Se enfría, se disuelve la masa fundida en agua con 2,5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se evapora la solución. Se eleva la

temperatura hasta que se desprendan abundantes humos, pero evitando una pérdida grande de  $H_2SO_4$ , lo que daría lugar a que la masa se volviese dura en lugar de pastosa al enfriarse. La masa se disuelve en agua, se deja en digestión durante 15-30 minutos en las proximidades del punto de ebullición, se filtra y se lava con agua caliente.

(e) El papel de filtro que contiene el residuo se pasa a un crisol de platino. Se deseca y calcina el papel de filtro, primero con poco calor hasta que se haya consumido completamente el carbono del filtro sin inflamación, y finalmente a 1100-1200°C hasta constancia de peso. El  $SiO_2$  así obtenido se trata en el crisol con una gota de agua, unos 5 ml de HF y una gota de  $H_2SO_4$  y se evapora a sequedad con precaución. Finalmente, se calienta el crisol a 1050-1100°C durante 1 o 2 minutos, se enfría y se pesa. La diferencia entre este peso y el peso anteriormente obtenido representa la cantidad de  $SiO_2$  residual. Esta cantidad se resta del grupo del hidróxido amónico obtenido según el párrafo (c) y se añade a la cantidad de  $SiO_2$  obtenida según (d) en la determinación del dióxido de silicio.

(f) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y empleando las mismas cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(g) Cálculo.- Se calculará el porcentaje del grupo del hidróxido amónico, con aproximación de centésimas, multiplicando el peso del grupo del hidróxido amónico, en gramos, por 200 (100 dividido por el peso de la muestra empleada (0,5))."

## OXIDO FERRICO

### Procedimiento

"(a) Se añaden 40 ml de agua fría a 1 g de la muestra y, mientras se agita vigorosamente la mezcla, se añaden 10 ml de HCl. Si es preciso, se calienta la solución y se tritura el cemento con el extremo aplanado de una varilla de vidrio, hasta que sea evidente que se ha descompuesto completamente el cemento. Se calienta la solución a ebullición y se trata con solución de  $\text{SnCl}_2$ , que se añade gota a gota, con agitación, hasta que se decolore la solución. Se añade una gota en exceso y se enfría la solución a la temperatura ambiente. Se enjuaga el interior del recipiente con agua, y se añaden de una vez 10 ml de solución saturada, fría, de  $\text{HgCl}_2$ . Se agita vigorosamente la solución durante 1 minuto y se añaden 10 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) y 2 gotas de difenilaminosulfonato bárico indicador. Se añade el agua precisa para que el volumen después de la valoración oscile entre 75 y 100 ml. Se valora con solución patrón de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Se considera como punto final aquél en que una gota da lugar a una intensa coloración violeta que no varía al añadir más solución patrón de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

(b) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con aproximación de centésimas (para expresarlo con aproximación de décimas), del siguiente modo:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ por ciento} = \text{EV} \times 100$$

donde:

E = Equivalente en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en gramos por mililitro, y

V = mililitros de solución de  $K_2Cr_2O_7$  requeridos por la muestra de 1 g empleada".

### OXIDO DE ALUMINIO

#### Procedimiento

"Cálculo.- Se calculará el porcentaje de  $Al_2O_3$  restando los porcentajes de  $Fe_2O_3$  y  $P_2O_5$ , determinados según se describe en las secciones correspondientes y expresados con aproximación de centésimas, del porcentaje del grupo del hidróxido amónico, determinado del modo descrito en la sección correspondiente y expresado con aproximación de centésimas. El resultado se dará con una aproximación de décimas.

Nota.- Solamente es preciso realizar la determinación del  $P_2O_5$  y restarlo del grupo del hidróxido amónico, cuando una muestra deje de ajustarse a algún requisito de las normas. Si existe presente algo de titanio, precipitará con el  $Al(OH)_3$  y  $Fe(OH)_3$  en el grupo del hidróxido amónico y se considera como  $Al_2O_3$ . No se hará la corrección del  $TiO_2$  en el óxido de aluminio, a menos que se especifique expresamente o se necesite determinar este componente".

### OXIDO DE CALCIO

#### Procedimiento

"(a) se acidifican con HCl los filtrados combinados obtenidos en las precipitaciones del grupo del hidróxido amónico y se evaporan a un volumen de unos 100 ml. Se añaden a la solución caliente 40 ml de agua saturada de bromo e inmediatamente se añade  $NH_4OH$  hasta que la solución sea claramente alcalina.

Se hierve la solución durante 5 minutos o más, asegurándose de que la solución sea definitivamente alcalina durante todo el tiempo. Se deja sedimentar el precipitado, se filtra y se lava con agua caliente. Se lava una vez el vaso y el filtro con  $\text{HNO}_3$  (1:33), hervido previamente para eliminar el ácido nitroso, y finalmente con agua caliente. Se descarta el dióxido de manganeso que haya podido precipitar. Se acidifica el filtrado con  $\text{HCl}$  y se hierve hasta eliminar todo el bromo. La solución se hace alcalina con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se hace hervir. A la solución hirviendo se añaden 25 ml de oxalato amónico (50 g por litro) hirviendo y se continua la ebullición hasta que el oxalato cálcico precipitado adquiriera una forma granular bien definida. Se deja estar la solución durante unos 20 minutos o hasta que se haya sedimentado el precipitado, se filtra, y se lava moderadamente con oxalato amónico (1 g por litro). Se reservan el filtrado y las aguas de lavado.

(b) El papel de filtro que contiene el precipitado se coloca, húmedo, en un crisol de platino y se incinera el filtro con poco calor. Se calcina entonces el precipitado hasta que el oxalato cálcico se haya convertido en  $\text{CaO}$ , se redisuelve en  $\text{HCl}$  y se diluye la solución con agua hasta 100 ml. Se añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  en ligero exceso y se lleva la solución a ebullición. Si en este momento se separa una pequeña cantidad de hidróxidos, se filtran, pesan y la cantidad hallada se añade a la encontrada en la determinación original del grupo del hidróxido amónico. Se reprecipita el  $\text{CaO}$  con oxalato amónico como antes, se deja estar hasta que se sedimente, se filtra y se lava, teniendo cuidado de evitar un exceso de solución de lavado. El filtrado se combina con el ya obtenido y se reserva para la determinación del  $\text{MgO}$ .



(c) Se pesa el precipitado como CaO, después de incinerar y calentar a 1100-1200°C hasta peso constante en un crisol de platino, con tapa, previamente pesado.

(d) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(e) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de CaO, con aproximación de décimas, multiplicando el peso en gramos, de CaO por 200 (100 dividido por el peso de la muestra empleada (0,5 g))".

#### OXIDO DE MAGNESIO

##### Procedimiento

"(a) Los filtrados reservados en la determinación del CaO se acidifican con HCl y se concentran hasta unos 150 ml. Se añaden a esta solución unos 10 ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (250 g por litro) y se enfría la solución introduciéndola en un vaso con agua helada. Después de enfriar, se añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota, con agitación constante, hasta que se empiece a formar el fosfato amónico magnésico cristalino, y después en ligero exceso (del 5 al 10 por ciento del volumen de la solución), continuando la agitación durante varios minutos. Se deja la solución aparte durante 8 horas por lo menos, en ambiente fresco, y se filtra entonces.

(b) El precipitado así obtenido se redisuelve en HCl (1:4) caliente, se diluye la solución a unos 100 ml, se añade 1 ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (250 g por litro), y, a continuación,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

gota a gota, agitando constantemente, hasta que se forme de nuevo el precipitado del modo descrito y haya un ligero exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se enfría, se deja estar durante unas 2 horas, se filtra y se lava con dos porciones de 10 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (se disuelven 100 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en agua, se añaden 200 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se diluye a 1 litro). El papel de filtro se coloca en un crisol de platino, pesado, se carboniza lentamente y se hace arder cuidadosamente el carbono resultante. El precipitado se calcina a  $1100-1200^\circ\text{C}$  hasta peso constante, teniendo cuidado de evitar la fusión del pirofosfato.

(c) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(d) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de  $\text{MgO}$ , con aproximación de décimas, del siguiente modo:

$$\text{MgO, por ciento} = W \times 72,4$$

donde:

$W$  = gramos de  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , y

72,4 = relación molar de  $2\text{MgO}$  a  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (0,362) dividido por el peso de la muestra empleada (0,5 g) y multiplicado por 100".

#### TRIOXIDO DE AZUFRE

##### Procedimiento

"(a) A 1 g de la muestra, se añaden 25 ml de agua fría y, mientras se agita vigorosamente, se agregan 5 ml de  $\text{HCl}$ . Si

es preciso, se calienta la solución y se tritura el material con el extremo aplanado de una varilla de vidrio hasta que la descomposición del cemento sea evidentemente completa. Se diluye la solución a 50 ml y se deja en digestión durante 15 minutos en las proximidades del punto de ebullición. Se filtra, y se lava perfectamente el residuo con agua caliente. Se diluye la solución a 250 ml y se calienta a ebullición. Con ayuda de una pipeta, se añaden lentamente, gota a gota, 10 ml de  $\text{BaCl}_2$  (100 g por litro) y se continúa la ebullición hasta que el precipitado esté bien formado. Se deja la solución en digestión durante un período de 12 a 24 horas cerca del punto de ebullición (Nota). Se tendrá cuidado de mantener el volumen de la solución entre 225 y 260 ml, añadiéndose agua a este objeto, si resulta preciso. Se filtra el precipitado, se lava, se coloca el papel de filtro con el precipitado en un crisol de platino o porcelana, pesado previamente, y se carboniza lentamente y se consume el papel sin inflamación. Se calcina entonces a 800 - 900°C, se enfría en un desecador y se pesa el  $\text{BaSO}_4$ .

Nota.- Si se desea una determinación rápida, puede reducirse el tiempo de digestión a 3 horas. El resultado puede ser ligeramente bajo. Si se rechaza el cemento por dejar de cumplir lo exigido por las normas, el tiempo de digestión será de 12 a 24 horas.

(b) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(c) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de  $\text{SO}_3$ , con aproximación de décimas, del siguiente modo:

### Procedimiento

"(a) Se ponen 15 ml de solución amoniacal de  $ZnSO_4$  - (se disuelven 50 g de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  en 150 ml de agua y 350 ml de  $NH_4OH$ . La solución se filtra después de dejarla estar durante 24 horas por lo menos) y 285 ml de agua en el vaso. En el matraz se introducen 5 g de la muestra y 10 ml de agua y se agita suavemente para humedecer y dispersar completamente el cemento. Este paso y el siguiente deben realizarse rápidamente para evitar que el cemento se sedimente. Se conecta el matraz con el embudo y con el bulbo. Se añaden 25 ml de solución de  $SnCl_2$  a través del embudo y se agita el matraz. Se añaden 100 ml de  $HCl$  (1:3) a través del embudo y se agita el matraz. Durante la agitación se mantendrá cerrado el embudo y el tubo de paso a la solución amoniacal de  $ZnSO_4$ . Se conecta el embudo con la fuente de aire comprimido, se abre dicho embudo, se deja pasar una corriente débil de aire y se calienta lentamente el matraz y su contenido hasta ebullición. Se continúa una ebullición suave durante 5 o 6 minutos, se corta el suministro de calor y se continúa el paso de aire durante 3 o 4 minutos. Se desconecta el tubo de paso y se deja dentro de la solución para usarlo como agitador. Se enfría la solución a  $20-30^\circ C$ , se añaden 2 ml de solución de almidón y 40 ml de  $HCl$  (1:1) y se valora inmediatamente con solución patrón de  $KIO_3$  (0,03 N) hasta que se obtenga un calor azul persistente.

(b) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados del análisis.

(c) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de azufre -

(Nota) del siguiente modo:

$$\text{Azufre, por ciento} = \text{EV} \times 20$$

donde:

E = equivalente en azufre de la solución de  $\text{KIO}_3$ , en gramos por mililitro,

V = mililitros de solución de  $\text{KIO}_3$  requeridos por la muestra,

20 = 100 dividido por el peso de la muestra empleada (5g).

Nota.- Se supone que están ausentes sulfitos, tiosulfatos y otros compuestos intermedios entre sulfuros y sulfatos. Si están presentes semejantes compuestos, pueden dar lugar a errores en la determinación".

#### PERDIDA AL FUEGO

##### Procedimiento

"(a) Se calienta 1 g de la muestra en un crisol de platino, con tapadera, previamente pesado, de 20 a 25 ml de capacidad, de acuerdo con el método A o B, según se especifique.

(b) Método A.- Se coloca el crisol en un agujero practicado en un cartón de asbesto sujeto horizontalmente, de modo que queden por debajo del cartón unos tres quintos del crisol y se calienta al rojo (900 a 1000°C) durante 15 minutos. Se comprueba la pérdida de peso calentando por segunda vez durante 5 minutos. Se tendrá la precaución de quitar las partículas de asbesto que pueden quedar adheridas al crisol al retirarlo del agujero en el cartón. Se puede conseguir una mayor limpieza y acortar el tiempo de calefacción practicando un agujero para ajustar el crisol en un disco circular de lámina de platino y colocando este disco sobre un agujero algo mayor en un car

tón de asbesto.

(c) Método B.- Se coloca el crisol en un horno de mufla a una temperatura comprendida entre 900 y 1000°C durante 15 minutos, y se comprueba la pérdida de peso calentando por segunda vez durante 5 minutos.

(d) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de pérdida al fuego, con aproximación de décimas, multiplicando la pérdida de peso, en gramos, por 100".

#### OXIDO SODICO Y OXIDO POTASICO

##### Reactivos

"(a) Solución de ácido cloroplatínico.- Se disuelven 5 g de  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  en 95 ml de agua y 5 ml de HCl.

(b) Solución Gladding para el lavado.- Se disuelven 100 g de  $NH_4Cl$  en agua, se diluye a 500 ml y se añade a la solución una cantidad de  $K_2PtCl_6$  más que suficiente para obtener una solución saturada (alrededor de 1 g). Se agita la mezcla con frecuencia durante 6 a 8 horas, se deja estar durante 12 horas por lo menos, y se filtra. El residuo puede utilizarse para la preparación de una nueva porción de solución de lavado".

##### Procedimiento

"(a) Se pesan 5 g de la muestra de cemento finamente pulverizado y se mezclan con 1 g de  $NH_4Cl$ , moliendo ambos juntamente en un mortero de ágata. Se añaden 4 g de  $CaCO_3$  a la mezcla y se continua moliendo hasta que los ingredientes estén totalmente mezclados. En el fondo de un crisol de platino de 40 a 60 ml se pone una capa de  $CaCO_3$  de 0,5 cm aproximadamente,

se añade la mezcla anterior y se cubre con otros 0,5 cm de  $\text{CaCO}_3$ . Se monta el crisol en un agujero practicado en un cartón de asbesto de unos 0,3 cm de espesor, de modo que el crisol que de 1 cm por encima del cartón. Se cubre el crisol con una tapadera que ajuste bien y sobre la misma se coloca un crisol de platino con agua. El objeto de este segundo crisol es evitar la pérdida de álcalis por volatilización y deberá mantenerse lleno de agua durante todo el período de calefacción. Se calienta el crisol a una temperatura muy baja, primero, y después se va elevando gradualmente hasta alcanzar el rojo brillante en el espacio de 1 hora. En ningún momento deberá elevarse la temperatura tan deprisa que se vean salir del crisol humos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Finalmente, se calcina el crisol de modo que la temperatura de su contenido permanezca comprendida entre 900 y 1000°C durante 1 hora.

(b) Con ayuda de agua caliente, se separa del crisol el material sinterizado y se deja en digestión con unos 150 ml de agua en una cápsula provista de mango, sobre el baño maría, durante unas 4 horas. Si todavía quedan terrones en la cápsula, se trituran con una mano de mortero o con una varilla de vidrio. La mezcla se deja en digestión, sobre el baño maría, durante otras 4 horas, o más. Se hierve la mezcla durante 1 minuto, se deja sedimentar el residuo y se decanta la solución clara a través de un papel de filtro a un vaso grande. Se añaden 30 ml de agua a la cápsula, se lleva la mezcla a ebullición, se deja sedimentar el residuo y se decanta el filtrado claro a través del mismo papel de filtro (Nota). Se repite tres veces más esta adición de agua y decantación. Finalmente, se pasa el residuo por lavado al papel de filtro, se lava la cápsula y se la-

va el residuo una vez con agua caliente.

Nota.- Si se desea acelerar la operación sin dejar se dimentar el residuo para obtener una solución clara que se pueda decantar fácilmente, se filtra la solución inmediatamente, dejando en la cápsula la mayor cantidad posible de residuo, y se descarga el filtrado que permanece en el vástago del embudo, golpeando éste levemente o levantando un poco el papel de filtro, y se pasa el residuo del papel de filtro a la cápsula por lavado.

(c) Se unen los filtrados y las aguas de lavado y se evaporan a unos 50 ml. Se añaden 3 o 4 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a la solución y se hierve durante 1 minuto. Se filtra la solución y se lava el residuo seis veces con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  frío (10 g por litro) que contenga un poco de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se adicionan al filtrado 10 ml de oxalato amónico (50 g por litro) y 2 o 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se evapora la solución hasta unos 20 ml, se filtra sobre una cápsula y se lava el residuo con agua caliente. Se añade al filtrado 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se evapora a sequedad.

(d) El residuo se calcina cuidadosamente en la cápsula hasta eliminación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en exceso y entonces se eleva la temperatura hasta el rojo oscuro. Se enfría la cápsula, se disuelve el residuo en 50 ml de agua y se añaden a la solución 2 ml de oxalato amónico (50 g por litro) y 2 o 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se evapora la solución hasta unos 10 ml, se filtra la solución sobre una cápsula de platino y se lava el residuo con agua caliente. Se adicionan al filtrado 0,5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se evapora a sequedad. El residuo se calcina, elevando gradualmente la temperatura hasta 600-700°C durante 15 minutos, se deja enfriar en



un desecador y se pesa. Si disuelve el residuo en unos 20 ml de agua caliente y se filtra la solución. El papel de filtro se lava con agua caliente y se pone en la cápsula. Se calcina cuidadosamente hasta que se haya consumido el papel y entonces se continúa la calcinación a 600-700°C durante 10 minutos. Se deja enfriar la cápsula en un desecador y se pesa. La diferencia entre estos dos pesos representa el peso de álcalis en forma de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

(e) Se añaden al filtrado 2 ml de HCl en un recipiente de vidrio, sílice o porcelana y se evapora hasta unos 10 ml. Se adicionan a la solución 6 ml de la solución de ácido cloroplatínico por cada 0,10 g de la mezcla de sulfatos y 3 ml en exceso. La solución se evapora sobre el baño maría hasta dar un jarabe espeso, llevando esta evaporación al máximo sin permitir que la solución llegue a sequedad. La solución siruposa deberá solidificarse al enfriarse. Se añaden a la solución 100 ml de etanol (al 85 por ciento), mientras se agita fuertemente, y se deja depositar el precipitado de cloroplatinato potásico durante 3 horas justas. El líquido claro se filtra a través de un crisol Gooch, seco y tarado, con una capa de asbesto o de un disco de vidrio fritado. El precipitado se lava cinco veces por decantación con etanol (al 85 por ciento) y después se lava tres veces el crisol con el etanol. Se lava entonces tres veces por decantación con la solución de lavado Gladding, agitando bien el precipitado cada vez. El precipitado se pasa al crisol con la solución de lavado Gladding, teniendo cuidado de que no quede nada en el recipiente original, y finalmente se lava el crisol y su contenido seis veces con etanol (al 85 por ciento). Se deseca el crisol a 105-110°C durante 3 horas por lo menos. Se

deja enfriar y se pesa. La diferencia entre estos dos pesos representa el peso de  $K_2O$  en forma de  $K_2PtCl_6$ .

(f) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(g) Cálculo.- Se calcularán los porcentajes de  $Na_2O$  y  $K_2O$ , con aproximación de centésimas, del siguiente modo:

$Na_2O$ , por ciento =  $(W_1 - W_2 \times 0,3584) \times 8,728$ , y

$K_2O$ , por ciento =  $W_2 \times 3,874$

donde:

$W_1$  = gramos de  $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ ,

$W_2$  = gramos de  $K_2PtCl_6$ ,

0,3584 = relación molecular de  $K_2SO_4$  a  $K_2PtCl_6$ ,

8,728 = relación molecular de  $Na_2O$  a  $Na_2SO_4$  (0,4364) dividido por el peso de la muestra empleada (5g) y multiplicado por 100, y

3,874 = relación molecular de  $K_2O$  a  $K_2PtCl_6$  (0,1937) dividido por el peso de la muestra empleada (5g) y multiplicado por 100".

#### ALCALIS SOLUBLES EN AGUA

"Nota.- La determinación de los álcalis solubles en agua de acuerdo con el siguiente procedimiento no podrá considerarse como sustituto de la determinación de los álcalis totales según el procedimiento anterior. Más aun, no puede suponerse que en el procedimiento que sigue se obtengan todos los ál-

calis solubles en agua que pueden encontrarse en el cemento. Es esencial un método uniforme cuando se haya especificado un límite para el contenido de álcalis solubles en agua o cuando se comparen varias partidas de cemento sobre la base de dichos álcalis.

### Procedimiento

(a) Se pesan de 25 a 150 g de la muestra (Nota 1) en un vaso grande de precipitados y se añaden 250 ml de agua al cemento, agitando bien (Nota 2). Se deja estar la muestra durante 30 minutos a la temperatura ambiente. Se agita de nuevo la solución y se filtra a través de un embudo Büchner. El residuo se vuelve al vaso y se lava el embudo con 100 ml de agua que se pasan al vaso. Se agita bien la mezcla, y se deja estar durante 30 minutos a la temperatura ambiente. Se agita y se filtra como antes, se descarta el residuo sin lavar y se completa la determinación según se describe en los párrafos (b) a (d) o según el párrafo (e) (Nota 3).

Nota 1.- La cantidad de muestra tomada para el análisis depende del contenido de álcalis solubles en agua, variando desde 25 g para el 0,5 por ciento o más hasta 150 g para el 0,1 por ciento o menos.

Nota 2.- Como la cantidad de álcalis solubles en agua obtenida depende del modo en que se lixivian del cemento, es importante seguir el procedimiento con toda exactitud.

Nota 3.- En la mayor parte de los casos se debe preferir el procedimiento descrito en los párrafos (b) a (d) porque es más sencillo y, generalmente, proporciona todos los datos ne

cesarios.

(b) Se sigue el procedimiento descrito en los párrafos (c) y (d) de "OXIDO SODICO Y OXIDO POTASICO".

(c) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(d) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de álcalis solubles en agua, como  $\text{Na}_2\text{O}$ , con aproximación de centésimas, del siguiente modo:

$$\text{Na}_2\text{O, por ciento} = \frac{W \times 43,64}{S}$$

donde:

W = gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,

S = gramos de muestra empleados, y

43,64 = relación molecular de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,4364) multiplicado por 100.

(e) Si se desean expresar los álcalis solubles en agua en forma de  $\text{Na}_2\text{O}$  soluble en agua y  $\text{K}_2\text{O}$  soluble en agua, se seguirá el procedimiento descrito en "OXIDO SODICO Y OXIDO POTASICO", comenzando en el párrafo (c) y haciendo los cambios necesarios en las fórmulas del párrafo (g) debido al peso de la muestra tomada para el análisis. Si se desea, puede tomarse una porción medida de los filtrados combinados para los pasos que siguen la lixiviación, con el fin de evitar el uso de una gran cantidad de ácido cloroplátnico".

PENTOXIDO DE FOSFORO

Procedimiento

"(a) Se pesan de 1 a 3 g de la muestra (Nota) y 10 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en un vaso de precipitados de 150 ml. Se mezcla el contenido, se trata con 10 ml de  $\text{HNO}_3$  y se agita rápidamente, empleando el extremo aplanado de una varilla de vidrio para triturar los terrones de cemento, hasta que éste esté completamente descompuesto y se haya separado un gel espeso de  $\text{SiO}_2$ . Se cubre el vaso con un vidrio de reloj, se coloca sobre el baño maría o una placa caliente a unos  $100^\circ\text{C}$  durante 15-20 minutos, agitando el contenido de vez en cuando durante la calefacción. Se añaden al vaso 20 ml de agua caliente y se agita el contenido. Si el cemento contiene una cantidad apreciable de manganeso, como demuestra la presencia de un residuo rojo o pardo, se añaden unos pocos mililitros de  $\text{NaNO}_2$  (50 g por litro) para disolver este residuo. Se hierve el contenido del vaso hasta eliminación total de los vapores nitrosos. Esta debe tener lugar en un espacio de tiempo inferior a los 5 minutos, debiendo añadirse agua para compensar cualquier pérdida por evaporación. Se filtra sobre un matraz Erlenmeyer de 500 ml, con succión, y con un cono de platino para sostener el papel de filtro, y se lava el residuo de  $\text{SiO}_2$  hasta que el volumen del filtrado y de las aguas de lavado sea de unos 150 ml.

Nota.- Las cantidades de muestra y reactivos empleadas dependen del contenido de fósforo del cemento. Bastan las cantidades mínimas si el cemento contiene 0,5 g por ciento de  $\text{P}_2\text{O}_5$  o más. Si el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  es de 0,1 por ciento o menos, se requieren las cantidades máximas.

(b) Se calienta la solución a 85°C y se añaden de 50 a 100 ml de solución de molibdato amónico. Se pone un tapón al matraz y se agita vigorosamente durante 5 minutos, y se deja estar durante 30 minutos. Se filtra el precipitado, lavando cinco veces el matraz y ocho el papel de filtro con KNO<sub>3</sub> frío (10 g por litro). Se pone el matraz debajo del embudo que contiene el precipitado. Se vierten 25 ml de NH<sub>4</sub>OH sobre el precipitado y sobre los bordes superiores del papel de filtro hasta disolución total del precipitado. Se lava tres veces el papel de filtro con agua fría, dos veces con HCl (1:1) y, finalmente, tres veces con agua fría. Se acidifica la solución con HCl y se adiciona 1 ml de ácido cítrico (350 g por litro) para mantener en solución las trazas de hierro que pudieran encontrarse presentes.

(c) Se enfría la solución a la temperatura ambiente y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml. El volumen deberá ser ahora de unos 150 ml. Se añaden a la solución 25 ml de mixtura magnésiana y, después, mientras se agita constantemente, se adicionan gota a gota 50 ml de NH<sub>4</sub>OH a una velocidad tal que se tarden 5 minutos. La mezcla se deja estar durante 4 horas o más. Se filtra el precipitado y se lava unas cuantas veces con NH<sub>4</sub>OH (1:20). El precipitado se disuelve en el vaso original, vertiendo 25 ml de HCl (1:1) sobre el precipitado. Se lava completamente el papel de filtro con HCl (1:20). La solución se diluye, con las aguas de lavado y agua, hasta 50-100 ml, y se añaden 2 ml de mixtura magnésiana. Se adiciona lentamente NH<sub>4</sub>OH a la solución, como antes, con agitación constante. La mezcla se deja estar durante 2 horas o más. Se filtra el precipitado, se rasca y se lava el vaso, y se lava diez veces el precipitado con NH<sub>4</sub>OH (1:20). El precipitado se calcina a -

1100-1200°C hasta peso constante en un crisol pesado.

(d) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(e) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con aproximación de centésimas, del siguiente modo:

$$\text{P}_2\text{O}_5, \text{ por ciento} = \frac{W \times 63,79}{S}$$

donde:

W = gramos de Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,

S = gramos de muestra empleada, y

63,79 = relación molecular de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,6379) multiplicado por 100".

#### OXIDO MANGANICO

##### Procedimiento

"(a) Se pesan de 1,0 a 3,0 g de muestra (Nota 1) en un vaso de precipitados de 250 ml y se tratan con 5-10 ml de agua y después con 60-75 ml de HNO<sub>3</sub> (1:4). La mezcla se hierve hasta que la disolución sea tan completa como sea posible. Se adicionan a la solución 10 ml de NaNO<sub>2</sub> (50 g por litro) y se hierve hasta eliminación total del HNO<sub>2</sub> (Nota 2), teniendo cuidado de que el volumen de la solución no se haga tan pequeño que precipite SiO<sub>2</sub> gelatinosa. Puede separarse algo de SiO<sub>2</sub>, que no importa, pero si se presenta aun un residuo rojo o pardo, se empleará más NaNO<sub>2</sub> (50 g por litro) para asegurar una descomposición completa y se hervirá después para eliminar el

HNO<sub>2</sub>. Se filtra la solución sobre un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se lava el papel de filtro con agua.

Nota 1.- La cantidad de cemento que se toma para el análisis depende del contenido de manganeso, variando desde 1 g para alrededor del 1 por ciento de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 3 g para 0,25 por ciento o menos de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nota 2.- Cuando se añade NaNO<sub>2</sub>, debe ser total la eliminación del HNO<sub>2</sub> por ebullición. Si queda algo de HNO<sub>2</sub> en la solución, reaccionará con el NaBiO<sub>3</sub> agregado, disminuyendo su poder oxidante. Si el cemento contiene algo de manganeso, la primera pequeña cantidad de NaBiO<sub>3</sub> dará lugar a una coloración violeta.

(b) La solución deberá tener un volumen de 100 a 125 ml. Se enfría a la temperatura ambiente. Se añade a la solución un total de 0,5 g de NaBiO<sub>3</sub> en pequeñas cantidades, agitando de vez en cuando. Una vez terminada la adición, se agita la solución de vez en cuando durante 5 minutos y entonces se añaden 50 ml de HNO<sub>3</sub> frío (1:33), previamente hervido para eliminar el ácido nitroso. Se filtra la solución a través de una capa de asbesto calcinado en un crisol Gooch o a través de un filtro de carbón o vidrio fritado, con ayuda de succión. El residuo se lava cuatro veces con HNO<sub>3</sub> (1:33) frío. El filtrado se valora inmediatamente con solución patrón de arsenito sódico (1 ml = 0,0003 g de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se alcanza el punto final cuando se obtiene un color amarillo exento de matices pardos o violetas y que no cambia al adicionar más As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(c) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas



cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(d) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de  $Mn_2O_3$ , con aproximación de centésimas, del siguiente modo:

$$Mn_2O_3, \text{ por ciento} = \frac{EV}{S} \times 100$$

donde:

E = equivalente en  $Mn_2O_3$  de la solución de  $NaAsO_2$ , en gramos por litro,

V = mililitros de solución de  $NaAsO_2$  requeridos por la muestra, y

S = gramos de la muestra empleada".

### RESIDUO INSOLUBLE

#### Procedimiento

"(a) Se añaden 10 ml de agua fría a 1 g de la muestra y, mientras se agita vigorosamente la mezcla, se agregan 5 ml de HCl. Si es preciso, se calienta suavemente la solución y se tritura el material con el extremo aplanado de una varilla de vidrio durante unos minutos, hasta que la descomposición del cemento es evidentemente total (Nota). Se diluye la solución a 50 ml y se deja en digestión durante 15 minutos a una temperatura próxima al punto de ebullición. Se filtra el residuo, se lava seis veces con agua caliente y se deja en digestión el papel de filtro y su contenido en 100 ml de NaOH (10 g por litro), manteniendo la solución a una temperatura próxima a ebullición durante 15 minutos. La solución se acidifica con HCl, usando rojo de metilo como indicador, y se añade un exceso equi

valente a 4 o 5 gotas de HCl. El residuo se filtra y se lava de 12 a 15 veces con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  caliente (20 g por litro). El residuo se calcina en un crisol tarado a  $900-1000^\circ\text{C}$ , se deja enfriar en un desecador y se pesa.

Nota.- Si la muestra de cemento portland contiene una cantidad apreciable de óxido mangánico, pueden presentarse compuestos pardos de manganeso que se disuelven lentamente en HCl diluido frío, pero rápidamente en HCl caliente de la concentración especificada. En todos los casos, se deberá diluir la solución tan pronto sea total la descomposición.

(b) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de reactivos, y se corregirán de acuerdo con esto los resultados obtenidos en el análisis.

(c) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de residuo insoluble, con aproximación de centésimas, multiplicando el aumento de peso, en gramos, por 100".

#### MATERIA ORGANICA SOLUBLE EN CLOROFORMO

##### Procedimiento

"(a) Se colocan 40 g de cemento en un embudo de separación Squibb de 1 litro (Nota 1) y se mezclan con 520 ml de agua, añadidos en dos porciones aproximadamente iguales. Se agita vigorosamente, inmediatamente después de añadir la primera porción, para conseguir una dispersión completa. Se añade entonces la segunda porción y se agita de nuevo. Se adicionan rápidamente 185 ml de HCl en los que se han disuelto 10 g de  $\text{SnCl}_2$ , se pone rápidamente el tapón del embudo, se invierte y

se agita imprimiéndole movimiento de rotación durante unos segundos para desleír y dispersar todo el cemento, teniendo cuidado de evitar el desarrollo de una gran presión interna, debida a una agitación innecesariamente violenta. Se elimina inmediatamente la presión interna abriendo y cerrando la llave. Se repite la agitación y la eliminación de la presión hasta que sea total la descomposición del cemento. Si es preciso, se trituran los terrones que subsistan con una varilla de vidrio larga. Se enfría rápidamente a la temperatura ambiente dejando correr agua de la fuente sobre el embudo. Se añaden a la solución 75 ml de cloroformo, se pone el tapón al embudo, se agita vigorosamente durante 5 minutos y se dejan estar el agua y el cloroformo durante 15 minutos para que se separen.

Nota.- Debe evitarse el empleo de grasa para lubricar las llaves y los tapones de vidrio de los embudos de separación. Para facilitar su manejo pueden humedecerse con agua antes de usarlos.

(b) La capa inferior de cloroformo se pasa a un embudo de separación Squibb, incluyendo la espuma con unos pocos mililitros de la solución acuosa, asegurándose de que se ha pasado toda la espuma. La cantidad de capa acuosa traspasada debe mantenerse en el mínimo posible, pues un exceso de agua en el embudo de 125 ml puede dar lugar a una extracción incompleta de la espuma y puede causar la formación de una emulsión que no es fácil de separar. Se agita vigorosamente el embudo para asegurar la extracción total de la espuma. Se deja que el cloroformo se separe y se pasa a un embudo de separación Squibb de 250 ml, que contiene 50 ml de agua y unas gotas de HCl, asegurándose de que la espuma permanece en el embudo de 125 ml. Se

agita el embudo de 250 ml y se pasa el cloroformo a otro embudo de 250 ml que contiene 50 ml de agua y unas gotas de HCl. Se agita este embudo igual que en el caso del primer embudo de 250 ml. Cuando se separa el cloroformo, se pasa a un matraz Erlenmeyer, teniendo cuidado de que no entre agua en el mismo.

Se adicionan 25 ml de cloroformo a la solución contenida en el embudo de separación de 1 litro original y se realizan las operaciones descritas anteriormente, reteniendo el agua de lavado original en los embudos de 250 ml. Se repite el proceso, empleando otra porción de 25 ml de cloroformo.

(d) Los extractos en cloroformo reunidos se destilan en el matraz Erlenmeyer hasta reducir su volumen a 10-15 ml. El líquido que queda se filtra sobre un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml, pesado, o sobre una cápsula de platino, a través de un papel de filtro pequeño lavado con cloroformo. Se lava el matraz y el papel de filtro con varias pequeñas porciones de cloroformo. Se evapora el extracto a sequedad a baja temperatura (no superior a 63°C) y se calienta en una estufa a 57-63°C durante 3 minutos. Se pasa aire seco por el recipiente durante 15 segundos, se deja enfriar y se pesa. Se repite la calefacción y la pesada hasta que dos pesadas sucesivas no difieran en más de 0,0010 g. De estos dos últimos pesos, se toma el más alto como peso verdadero.

(e) Ensayo en blanco.- Se realizará un ensayo en blanco. Se calcina una muestra de 40 g del cemento a 950-1000°C durante 1 hora y se vuelve a moler. Esta muestra calcinada se trata por el mismo procedimiento y utilizando los mismos reactivos que en el análisis y se corrigen los resultados de acuerdo con esto.

(f) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de materia orgánica soluble en cloroformo, con aproximación de milésimas, multiplicando el peso en gramos del residuo por 2,5 (100 dividido por el peso de la muestra empleada (40 g))".

### CAL LIBRE EN EL CEMENTO PORTLAND Y EN EL CLINKER

#### Reactivos

"(a) Indicador de fenolftaleína.- Se disuelve 1 g de fenolftaleína en 100 ml de alcohol etílico absoluto y se neutraliza la solución con NaOH disuelto en alcohol etílico absoluto.

(b) Disolvente de glicerina-etanol.- Se prepara una solución que conste de 1 parte, en volumen, de glicerina y 5 partes de etanol absoluto. Se adicionan 2 ml del indicador a cada litro de esta solución. El disolvente deberá ser ligeramente alcalino frente al indicador. Si el disolvente es incoloro, se añade solución diluida de NaOH en etanol absoluto hasta que aparezca un ligero color sonrosado. Si el color inicial es sonrosado, se elimina con la solución patrón de acetato amónico y se añade solución de NaOH hasta que reaparezca una coloración ligeramente sonrosada. Se calientan a ebullición 60 ml del disolvente. Si persiste el color sonrosado, se añade una gotita de solución patrón de acetato amónico (0,02 ml, equivalentes a 0,0001 g de CaO) al disolvente caliente. Si no desaparece el color sonrosado, el disolvente contiene demasiado álcali y debe reducirse su proporción. Si se deja estar el disolvente durante un periodo de tiempo considerable, puede hacerse ligeramente ácido, por lo que deberá ser comprobado y, si es necesario, reajustado de vez en cuando.

(c) Solución valorada de acetato amónico (1 ml=0,005 g de CaO).— Se prepara una solución patrón de acetato amónico en etanol absoluto del siguiente modo: Se disuelven 16 g de acetato amónico cristalino en 1 litro de etanol. Esta solución se valora frente a CaO puro, recientemente preparado por calcinación de carbonato cálcico puro u oxalato cálcico puro, en un crisol de platino, a 900-1000°C, hasta constancia de peso. Después de dejar enfriar el CaO calcinado en un desecador, se realizan en rápida sucesión las siguientes operaciones: se muele en un mortero de ágata, se pesan de 0,05 a 0,06 g en un matraz Erlenmeyer seco de 200 o 250 ml y se añaden a éste 60 ml del disolvente de glicerina-etanol. Se dispersa el CaO en la solución agitando el matraz y se conecta un refrigerante de reflújo. Se hierve la mezcla. La ebullición deberá ser intensa, pero no tan violenta que resulte sobresaltada o que tenga lugar una vaporización excesiva. Se quita entonces el refrigerante y se valora la solución inmediatamente, a una temperatura próxima a ebullición, con la solución patrón de acetato amónico. Se vuelve a colocar el refrigerante y se hierve de nuevo la solución. Se repiten las valoraciones a intervalos. El matraz se agita con frecuencia entre valoración y valoración a fin de acortar el tiempo preciso para la ebullición. Se considera terminada la valoración cuando ya no aparece coloración alguna en la solución hirviendo de un modo continuo durante 1 hora. El equivalente en CaO de la solución de acetato amónico, en gramos por mililitro, se calcula dividiendo el peso de CaO empleado por el volumen de solución gastado".

#### Procedimiento

"(a) Se pesa en un matraz 1 g de clinker o cemento

finamente molido, se añaden 60 ml del disolvente y se procede como en la valoración de la solución de acetato amónico. Se considera que se ha alcanzado el punto final cuando el contenido de CaO en la muestra no aumenta en más del 0,05 por ciento durante las últimas 2 horas de ebullición.

(b) Cálculo.- Se calculará el porcentaje de CaO libre, con aproximación de décimas, del siguiente modo:

$$\text{CaO libre, por ciento} = \text{EV} \times 100$$

donde:

E = Equivalente en CaO de la solución de acetato amónico en gramos por mililitro, y

V = mililitros de solución de acetato amónico requeridos por la muestra".

- - -

Los métodos anteriormente descritos son los que decidirán en caso de disputa. Las Normas incluyen también otros métodos que podrán utilizarse discrecionalmente cuando se deseen seguir procedimientos más breves o más convenientes que los anteriores en las determinaciones de rutina de ciertos componentes.

Por ejemplo, el óxido de calcio puede determinarse con solución valorada de permanganato potásico (0,18 N), el trióxido de azufre por el medio del turbidímetro, el sodio por precipitación del acetato de uranilo, zinc y sodio, etc.

Además, los "MÉTODOS PROPUESTOS PARA EL ANÁLISIS -

QUIMICO DEL CEMENTO PORTLAND" (referencia de la A.S.T.M.: C 114 - 51 T) describen procedimientos para la determinación del contenido de resina Vinsol, de Darex AEA y de dióxido de titanio.